

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-63312
(P2001-63312A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 6 0 C 9/22		B 6 0 C 9/22	D 4 L 0 3 6
	9/00	9/00	C
D 0 2 G 3/48		D 0 2 G 3/48	B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-238546
(22) 出願日 平成11年8月25日 (1999.8.25)

(71) 出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72) 発明者 大島 一男
東京都東村山市恩多町2-25-104
(72) 発明者 中村 真明
東京都小平市小川東町3-2-6-404
(74) 代理人 100059258
弁理士 杉村 暁秀 (外2名)
Fターム(参考) 4L036 MA05 MA33 MA37 PA18 PA26
UA08

(54) 【発明の名称】 ラジアルタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 高速耐久性および低騒音化を向上させる。

【解決手段】 ベルト補強層がベルト層全体およびベルト層の両端部を覆って配置され、ベルト補強層を補強するコードがポリエステルを含んで構成されてタイヤ周方向に対して実質的に平行になるようにエンドレスにラセン状に巻き付けられて配置され、180℃におけるコードーゴム剥離試験においてもコードにゴムが付着しており、180℃におけるコードーゴム間の接着力が常温時の接着力の80%以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対のビード間にわたって形成されるカーカスのクラウン部外周側に位置するベルト層の外周側にベルト補強層を備えたラジアルタイヤであって、このベルト補強層がベルト層全体および／またはベルト層の両端部を覆って配置されかつ接着剤処理されたコードにより補強されてなり、このコードがポリエステルを含んで構成されてタイヤ周方向に対して実質的に平行になるようにエンドレスにラセン状に巻き付けられて配置されてなり、180℃におけるコードゴムの剥離試験においてコードにゴムが付着しており、180℃におけるコードゴムの接着力が常温時の接着力の80%以上であることを特徴とするラジアルタイヤ。

【請求項2】 前記コードが、総表示デニール数の40%以上がポリエステルにより構成されることを特徴とする請求項1記載のラジアルタイヤ。

【請求項3】 前記コードが2.25g/d荷重下で1.5～6%の中間伸度を有することを特徴とする請求項1または2記載のラジアルタイヤ。

【請求項4】 前記コードが2.25g/d荷重下で2～4%の中間伸度であることを特徴とする請求項3記載のラジアルタイヤ。

【請求項5】 前記ポリエステルがポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載のラジアルタイヤ。

【請求項6】 接着剤が、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)およびエポキシ化合物(C)を含む接着剤組成物からなり、熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有することを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項に記載のラジアルタイヤ。

【請求項7】 接着剤が、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)、エポキシ化合物(C)およびゴムラテックス(D)を含む接着剤組成物からなり、熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有することを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項に記載のラジアルタイヤ。

【請求項8】 前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が直鎖状構造を主体としたエチレン性付加重合体および／またはウレタン系高分子重合体よりなり、ペンダント基として架橋性官能基がオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基およびエビチオ基のうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項6または7記載のラジアルタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラジアルタイヤに関し、さらに詳しくは、タイヤ高速耐久性を著しく高め、且つロードノイズを大幅に低減した空気入りラジアルタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】車輛の高級化、高品質化に伴い、特に乗用車においては、車輛の低振動化、乗心地性の改良が近年急激に進みつつある中、タイヤとしての基本特性である耐高速性以外にも低騒音、高乗心地化が強く求められている。

【0003】特に、車内に生じる騒音の低減が望まれており、かかる騒音の1つとして走行中のタイヤが路面の凹凸を拾い、その振動が伝達されて車内の空気を振動させることによって発生するいわゆるロードノイズの改良要求は、近年車輛の高級化、静粛化に伴い極めて高くなってきている。

【0004】このような要求に対して様々な手法が考案されているが、ロードノイズ低減を目的としてベルト補強層に着目したものとしては、特開平9-066705号記載の発明がその代表例として挙げられる。該発明はロードノイズ低減手法としてベルト補強層コードに特定のモジュラスを付加させることによりロードノイズの低減が図れると提言している。一方、このようなベルト補強層補強コードのモジュラス特定化は過去、タイヤの高速性向上の目的を実現化する手段として提言されてきたのが常であり、ロードノイズ低減の効果について明確に記載された発明は上記公報がはじめてと推定される。

【0005】一方、従来よりベルト補強層はタイヤの耐高速性向上に関与することが広く知られており、車両の高性能、高速化に伴い、ベルト補強層を用いたタイヤの生産比率は著しく高まっており、国によっては全乗用車用タイヤの50%がベルト補強層を有しているときえ言われている。このようなタイヤの高速性、高性能化要求に対し、ベルト補強層のコードには高モジュラスを付加することにより耐高速化が図れることは公知の事実であるが、単にモジュラスを高くするとタイヤの成型、加硫時のタイヤ拡張にベルト補強層のコードの拡張率が追従出来ず、望みのタイヤの接地形状が得られなくなってしまうという不具合もあり、ベルト補強層に使用されるコードのモジュラスを無制限に大きくすることにも限界があった。

【0006】ところで、ベルト補強層に用いられるコードは、一部ポリエチレンナフタレートが使用されているもののナイロンが主流であり、その他のコード材料の適用は実現化していないのが現状である。特開平11-34182号公報等にはポリエステルをベルト補強層補強コードに用いる発明が記載されているが、これらに記載された方法ではコードが固くなり、ドラムによる短時間の評価における耐高速性は向上するものの数年にもわた

る実車両での走行においてはコードの疲労性が問題であり、またコードが固いためにベルト端部との擦れが生じ、ベルトエッジセパレーションを解決できないという問題を有している。

【0007】ベルト補強層はタイヤ高速性を向上させることが従来の主な役割であったことからしても、タイヤ高速走行時に非常に高温となるベルト補強層のコードとゴムの接着性は、高温下において十分確保されなければならない。かつ数年にわたる長時間の疲労入力にも十分に耐えうる耐疲労性が要求される。

【0008】また、従来より、ベルト補強層は耐高速性向上をその主な目的とされ、その機能は高速走行時のタイヤ周方向の追出しを抑制することにあった。また、比較的大型の乗用車用タイヤあるいは荷重の大きい貨物用車両のタイヤで荷重によるタイヤ発熱が大きい場合、あるいは200 km/hを超えるような高速時に、ベルト補強層の温度は200℃以上に達し、ベルト補強材として、より高モジュラスのコード材質がより好ましいとは判っていたものの、高温時の接着性確保の点において、耐熱性が良好な6, 6-ナイロンを従来は使用せざるを得なかった。

【0009】これに対して、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレンテレフタレート等はナイロンよりは高モジュラスであり、ベルト補強層としてのいわゆるタガ効果に優れているためタイヤ高速性の向上、およびロードノイズの低減には非常に有利ということが知られている。

【0010】しかしながら、これらのポリマー特性として官能基を有しないためにゴムとの接着性を確保し難く、このようなコードには通常エポキシ、イソシアネート等をコードに塗布した後、ゴムとの接着性を確保するためにレゾルシン・ホルマリン・ラテックスの3成分からなるいわゆるRFL樹脂を塗布してゴム～コード間の接着性を確保することが行われている。しかし、このような処理を施してもナイロンやレーヨンのように-OH基を有するポリマーよりなるタイヤコードの方がゴムとの接着性に優れていることは公知の事実である。また、このようなエポキシ、イソシアネート等を接着剤組成物に入れると接着樹脂層が非常に固くなり前述したようにコード自体の耐疲労性も著しく低下する。さらに、このようなポリマーの差による接着性の差は加硫初期のみならず、高温下で、ある時間以上の熱履歴を受けた場合により顕著に現れる。このような理由により、特に発熱耐久性の要求されるタイヤ、言い換えれば、高荷重車両用のいわゆる比較的大型のタイヤや、高速時に高い発熱耐久性を要求されるいわゆる高速車両用のタイヤのベルト補強層にはナイロンコードが使用されてきたのが常であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、車

両に対する最近の高級化、高品質化の要求に答えるべく、高速耐久性および低騒音化を向上させ得るラジアルタイヤを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく、ベルト補強層に用いるコードについて鋭意検討した結果、ポリエチレンナフタレートやポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに以下に述べる接着処理を施すことにより、ロードノイズを大幅に改良し、且つ、タイヤの耐高速性を大幅に向上できるタイヤを入手できることを見出し本発明を完成するに至った。本発明の構成は以下の通りである。

【0013】(1)本発明にかかるラジアルタイヤは、一対のビード間にわたって形成されるカーカスのクラウン部外周側に位置するベルト層の外周側にベルト補強層を備えたラジアルタイヤであって、ベルト補強層がベルト層全体および/またはベルト層の両端部を覆って配置され、ベルト補強層が接着剤処理されたコードにより補強されてなり、コードがポリエステルを含んで構成されてタイヤ周方向に対して実質的に平行になるようにエンドレスにラセン状に巻き付けられて配置されてなり、180℃におけるコードーゴム剥離試験においてもコードにゴムが付着しており、180℃におけるコードーゴム間の接着力が常温時の接着力の80%以上であることを特徴とする。なお、ベルト補強層のうち、ベルト層全体を覆うものとベルト層の両端部を覆うものは、いずれがタイヤの外周側になる場合をも含む。

【0014】(2)また、前記コードが、総表示デニール数の40%以上、好ましくは90%以上がポリエチレンナフタレートやポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルにより構成され、さらに、2.25 g/d 荷重下で1.5～6%、好ましくは2～4%の中間伸度を有することを特徴とする。

【0015】(3)さらに、前記接着剤が、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)およびエポキシ化合物(C)、あるいはさらにゴムラテックス(D)を含む接着剤組成物からなり、熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有することを特徴とする。なお、本明細書中、「ペンダント基」とは、高分子鎖を修飾する官能基である。また、高分子鎖へのペンダント基の導入は、本発明のような、ペンダントされる基を含む単量体を重合させる方法の他、ペンダント基を高分子鎖に化学的修飾反応で導入する方法など、既知の方法で行うことができる。また、水性樹脂の「水性」とは、水溶性または水分散性であることを示し、「付加反応性のある炭素-炭素二重結合」には芳香性六員環などの共鳴安定性のある炭素-炭素二重結合は含まない。

【0016】(4)前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が

直鎖状構造を主体としたエチレン性付加重合体および／またはウレタン系高分子重合体よりなり、ペンダント基として架橋性官能基がオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基およびエピチオ基のうち少なくとも1つであると好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の最大の目的はタイヤ高速耐久性を向上させ、且つ実地走行でもコード疲労性が問題なく、更に従来のナイロンコードによるベルト補強層よりもロードノイズを低減できるタイヤの入手である。前者の耐高速性の向上にはコード-ゴム界面での強固な接着が不可欠であり、特に高速走行時の180℃以上での高温下でも強固な接着が不可欠である。また、ロードノイズ改良には、2.25g/d荷重下の中間伸び度が6%以下であることが不可欠である。また、1.5%以上の中間伸び度がなければ、後述するような理由により、タイヤ成型時のタイヤ拡張に追従できず、満足なタイヤ接地形状が得られない。また、本発明にかかるコードは、

総表示デニール数の40%以上がポリエステルにより構成されることを特徴とするが、40%以上ない場合には、ベルト補強層のモジュラスが十分確保できず、目的とする低ロードノイズ、耐高速性は得られない。【0018】ナイロンコードをベルト補強層に使用した場合にも、コード処理条件により2.25g/d荷重下の中間伸び度を6%以下にすることは可能ではあるが、タイヤ加硫中の熱履歴によりコードモジュラス緩和が生じてしまうので、タイヤ中でのモジュラスはポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートの方がより高モジュラスを確保出来る。これはベルト層全体および／またはベルト層の両端部のサイド部に近い位置に、ベルト補強層をラセン状に巻き付け、更にこの補強層に高モジュラスのコードを用いることによって、タイヤ周方向の張力を高め、タイヤ走行中に路面の凹凸の振動をトレッド部で吸収させ、且つタイヤサイド部-リム部-ホイールへと伝達されて車内に伝わる振動を減少させることができる。しかしながら、このように高モジュラスのコードであればロードノイズの低減に有効であるとは必ずしも言えない。例えば、芳香族ポリアミド繊維やレーヨン繊維のように高温時のモジュラスが常温時とさほど変化しない繊維コードでは、当初の目的は得られない。その理由として以下の製造上の問題がある。

【0019】通常のタイヤ加工工程においては、タイヤは、まず、成型ドラム上で成型される。次に、このように成型された未加硫タイヤは加硫工程でタイヤ径方向外側へ数%拡張する。従って、タイヤの拡張を計算に入れて未加硫タイヤを成型しなければ、タイヤの拡張率が大きい場合には、ゴム中の部材が動いたり、タイヤ寸法均一性が損なわれ、ひいてはユニフォミティーの低下をもたらすという不具合が生じる。また、未加硫タイヤの

外周と加硫モールドの内周が同等の場合には、未加硫タイヤが加硫モールドからはみ出してしまったり、加硫モールドが閉じる際にいわゆるモールド噛みと呼ばれる不具合が発生する。このため、未加硫生タイヤの外周は加硫モールドの内周よりも約2%程小さく設計されている。

【0020】しかしながら、未加硫タイヤの外周を過少に設計した場合、未加硫生タイヤが、全く伸長しないほどの高モジュラスコードをベルト補強材に用いると、高モジュラスコードはタイヤの拡張に追従することができず、タイヤ接地形状に大きく悪影響を及ぼす。たとえば、ほとんど伸長しない高モジュラスコードとして、スチールコードやアラミドコード等が挙げられるが、これらのコードをベルト補強層に用いると、加硫中に伸長されないためベルト補強層がベルト層に食い込み、ベルトが変形したり、2層のベルト補強層の場合には、ベルト層近傍の補強コードとトレッド層に接しているベルト補強層の補強コードの間にゴムが介在しないという不具合が生じる。さらには、ベルト補強層の補強コードがベルト層内部に食い込んだ結果、タイヤ内圧充填時にトレッド部のタイヤ径方向の曲率が小さくなり、ショルダー部近傍の接地長さが著しく短くなるために、タイヤに要求される操縦安定性、耐摩耗性が大幅に低下してしまうという不具合が生じる。

【0021】かかる問題を解決するためには、加硫中ではある程度伸びることができる低モジュラスコードが好ましく、且つ、タイヤ加硫後には高モジュラスであることが求められるのである。更に、本発明の目的であるタイヤの高速耐久性向上を達成するためにはコード-ゴム間の接着性確保、特に耐熱接着性の確保が求められる。一般に、タイヤコードは高温下または熱履歴を受けると、ゴム-コード間の接着力が低下する。このような現象は、高温下、または熱履歴により、ゴムよりも接着界面が先行して劣化するためであるが、ゴム劣化に先行して接着界面での剥離が起きると、タイヤの高速耐久性向上は望めず、また接着破壊したコード側界面にもゴムが殆ど付着していないことから、明らかに接着界面破壊が発生していることが判る。

【0022】従って、本発明の目的とするところのタイヤの高速耐久性を向上させるためには、タイヤ構造面からの対策のみならず、如何に接着界面での破壊をゴム側での破壊に移行させるかということが重要となる。従来、ポリエステルの接着剤としては、エポキシまたはイソシアネートをコード表面に付与し、その上にレゾルシンとホルマリンとラテックスを混合してなる樹脂(以下、RFL樹脂と呼ぶ)を処理するといういわゆる2浴処理が行われている。しかし、このような手段では1浴に用いる樹脂が非常に固くなり、コードへの歪み入力が増大し、コード疲労性が低下してしまう。また、このような樹脂は常温でのコード-ゴム間の接着力は十分発現出

来るが、130℃以上の高温下では極端に接着力が低下してしまうという不具合も有していた。そこで、本発明者らは、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有し、付加反応性のある炭素-炭素二重結合を主鎖構造に實質的に含有しない熱可塑性重合体

(A)と熱反応型水性ウレタン樹脂(B)とエポキシ化合物(C)の混在した1溶化合物を用いれば、コードを硬化させることなく、かつ180℃以上の高温下でも十分ゴムとの接着を確保できることを見出し本発明に至った。

【0023】上記、熱可塑性重合体(A)の主鎖は、直鎖状構造を主体とする比較的高分子領域であり、例えば、アクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、酢酸ビニル・エチレン系重合体などのエチレン性付加重合体、またはウレタン系高分子重合体であることが好ましいが、この熱可塑性重合体はペンダント基の官能基が架橋することにより、高温下での樹脂流動性を抑制し、樹脂の破壊強度を確保するという機能を有していれば、特にエチレン性付加重合体、またはウレタン系高分子重合体に限定される必要性はない。また、ペンダント基の官能基としてはオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロック)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基、エピチオ基等が最適である。前記エチレン性付加重合体を構成する単量体は、具体的には炭素-炭素二重結合を1つ有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のα-オレフィン類；スチレン、α-メチルスチレン、モノクロルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、スチレン、スルホン酸ナトリウム等のα、β-不飽和芳香族単量体類；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性カルボン酸類及びその塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル等の不飽和カルボン酸のエステル類；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のモノエステル類；イタコン酸ジエチルエステル、フマル酸ジブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のジエステル類；アクリルアミド、マレイン酸アミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、マレイン酸アミド等のα、β-エチレン性不飽和酸のアミド類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メ

タ)アクリレート等の水酸基含有モノマー；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、フマロニトリル、α-クロロアクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルケトン；ビニルアミド；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含ハロゲンα、β-不飽和単量体類；酢酸ビニル、吉草酸ビニル、カプリル酸ビニル、ビニルピリジン等のビニル化合物；2-イソプロペニル-2-オキサゾリンなどの付加重合性オキサゾリン類；ビニルピロリドン等の複素環式ビニル化合物；ビニルエトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の不飽和結合含有シラン化合物などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの単量体のラジカル付加重合により重合体(A)を得ることが好ましい。

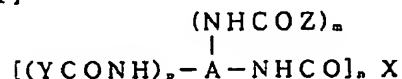
【0024】また、主鎖骨格を構成する単量体で、炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体としては、

1、3-ブタジエン、2-メチル-1、3-ブタジエン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン、クロロブレンなどのハロゲン置換ブタジエンなどの共役ジエン系単量体などが挙げられ、また、非共役ジエン系単量体としては、ビニルノーボルネン、ジシクロペンタジエン、1、4-ヘキサジエン等の非共役ジエン系単量体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記ウレタン系高分子重合体は、主に、ポリイソシアネートと、2個以上の活性水素を有する化合物とを重付加反応させ得られるウレタン結合や、ウレア結合などのイソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合を、多数分子内に有する高分子重合体である。なお、イソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合のみならず、活性水素化合物分子内に含まれるエステル結合、エーテル結合、アミド結合、および、イソシアネート基同士の反応で生成するウレトジオン、カルボジイミド等をも含む重合体である。

【0025】また、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)としては、一分子中に、複数個以上の熱解離性のブロックされたイソシアネート基を有する樹脂が好ましく用いられる。例えば、下記の一般式で表される熱反応型水性ポリウレタン化合物等が最適である。

【0026】

【化1】



式中、Aは官能基数3~5の有機ポリイソシアネート化合物のイソシアネート残基を示し、Yは熱処理によりイソシアネート基を遊離するブロック剤化合物の活性水素残基を示し、Zは分子中、少なくとも1個の活性水素原子および少なくとも1個のアニオン形成性基を有する化

化合物の活性水素残基を示し、Xは2～4個の水酸基を有し平均分子量が5000以下のポリオール化合物の活性水素残基であり、nは2～4の整数であり、p+mは2～4の整数 ($m \geq 0.25$) である。

【0027】前記エポキシ化合物(C)は、1分子中に2個以上、好ましくは4個以上のエポキシ基を含む化合物であれば本発明の目的を達成出来るが、好ましくは、エポキシ基を含む化合物、または多価アルコール類とエピクロルヒドリンの反応生成物であることが好ましい。エポキシ化合物の具体例としては、例えば、ジエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレン・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオール・ジグリシジルエーテル、グリセロール・ポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン・ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ペンタエリチオール・ポリグリシジルエーテル、ジグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、などの多価アルコール類とエピクロルヒドリンの反応生成物；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0028】また、ゴムラテックス(D)はビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合ラテックス、スチレン・ブタジエン共重合ラテックス等が好ましいが、特にこれらに限定されない。

【0029】上記、A、B、C、Dの混合液を接着剤液として用いるのであるが、好ましくは、A、B、Cの3種を1浴処理液として用い、2浴処理液としては通常のRFL液を用いることがより好ましい。また、ABCDの混合液を1浴のみで処理することも可能である。なお、これら各成分は乾燥重量比率でAが接着剤組成物の乾燥重量の2～75%、Bが15～87%、Cが11～70%、Dが20%以下であることが好ましい。

【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その主旨を超えない限り、本実施例に限定されるものではない。試作したタイヤは195/65R14のチューブレス構造であり、その構造を図1に示す。一対のビード1、1'間にわたってカーカス2(1プライ)が配置され、そのクラウン部3には、スチールコードにより補強された2枚のベルト層4、4'が配置され、その外側で、かつトレッド5の内側に、ベルト層全体を覆うベルト補強層6およびベルト層の両端部を覆うベルト補強層6'が形成されている。プライ折り返し部の高さ h_1 はカーカスプライの高さHの60%とした。なお、ビードフィラーゴムの9の高さ h_2 はHの50%である。試供タイヤは実施例3例、比較

例3例である。これらの耐久性を検証するため、ベルト補強層用コードを除く他は全て同一とした。なお、上記各高さは、JATMA YEARBOOK(1998)で規定する標準リムにおけるJIS D 4102-1984で規定するリム径ラインをビード底10としたときの高さである。

【0031】なお、カーカスプライコードは従来タイヤに使用されてきた通常のポリエステルマルチフィラメントであり、1500デニールのマルチヤーン収束体2本を下撚り、上撚りをおのおの長さ10cm当たり40回の撚り数で撚り合わせた(即ち、1500D/2本撚りである。)ポリエステルマルチヤーンを使用している。このポリエステル撚りコードを通常のポリエステル用ディップ液であるエポキシ液に浸漬し、160℃でのドライゾーンで1.2kg/本のテンション下で60秒間、240℃のホットゾーンで0.7kg/本のテンション下で60秒間処理した後、再度ディップ張力200gでRFL樹脂よりなるディップ液に浸漬し、再度1.2kg/本のテンション下、240℃のドライゾーンで60秒間、0.7～0.9kg/本のホットゾーンテンション下で60秒間、計240秒間の熱処理を施し接着剤を塗布したコードを作成した。

【0032】なお、ディップ処理工程最後のホットゾーンのテンションを500から700gの間で微調整し、コードの2.25g/d荷重下時の中間伸度を3.7%になるように調整した。このように作成したコードを打込数50本/5cmになるようにゴム引き布を作成した。また、ベルト層は各比較例、実施例ともに1×5×0.23構造のスチールベルトを2枚配置し、打込み角度は、周方向に対して左右夫々26度、打込み数は36本/5cmを用いた。

【0033】ベルト補強層の各コードは比較例・実施例共、表2に示す方法で接着処理したが、処理中の張力を適宜調整し、表2記載の2.25g/d時の中間伸度を得た。これらの方法で作成されたコードはタイヤ周方向に対して0～5度の角度でベルト層の外層にらせん状に巻き付けた。ベルト補強層は図1に示す配置であるが、この際ベルト補強層はトレッド部全体に1層をベルト層の径方向外側に両端で5mm広く巻き付けられた(参照：図1中W)。さらにその外周側の両端部にベルト補強層を1層につき30mm幅になるように巻き付けた。この補強層は5～20mmの狭幅のストリップを用いて前記方法によりベルト層上に形成された。なお、ベルト補強層のコード打ち込み数は各比較例、実施例ともに25本/25mm幅で全て同一打ち込み数である。ベルト補強層のコーティングゴムの組成は以下の通りである。

【0034】

【表1】

(配合単位：重量部)

天然ゴム	60.0
SBR	40.0
カーボンブラック＊1	45.0
軟化剤＊2	2.0
亜鉛華	3.0
老化防止剤＊3	1.0
加硫促進剤＊4	0.8
ステアリン酸	1.0
硫 黄	3.0

＊＊1：HAF

＊2：スピンドルオイル

＊3：ノクラック6C（大内新興化学工業（株）製）

＊4：ノクセラーNS（大内新興化学工業（株）製）

【0035】タイヤの製造は加硫条件170℃×13分、PCI（通称：ポストキュアインフレーション）内圧2.0kg/cm²、26分で行った。現行品同等のタイヤ（比較例1）をコントロールタイヤとし、タイヤ高速耐久性とロードノイズ性等を評価した。結果を表8

10 に示す。

【0036】

【表2】

*

材 質	A:66ナイロン	B:ポリエチレン テレフタレート	C:ポリエチレン テレフタレート	D:ポリエチレン テレフタレート	E:ポリエチレン テレフタレート	F:ポリエチレン ナフタレート
デニール	1260 D/2	1500 D/2	1500 D/2	1500 D/2	1500 D/2	1500 D/2
撚 数	13×13	26×26	40×40	26×26	40×40	40×40
2.25g/d 中間伸度 (%)	6	3	8	3	4	2
接 着 剤	I	II	II	III	III	III
処理条件						
1 浴ドライ温度	140 ℃	160 ℃	160 ℃	200 ℃	200 ℃	200 ℃
1 浴ドライ時間	120 秒	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒
1 浴ホット温度	230 ℃	230 ℃	230 ℃	—	—	—
1 浴ホット時間	40 秒	60 秒	60 秒	—	—	—
1 浴ノルマ温度	225 ℃	—	—	—	—	—
1 浴ノルマ時間	40 S	—	—	—	—	—
2 浴ドライ温度	—	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒
2 浴ドライ時間	—	150 ℃	150 ℃	150 ℃	150 ℃	150 ℃
2 浴ホット温度	—	60 秒	60 秒	100 秒	100 秒	100 秒
2 浴ホット時間	—	230 ℃	230 ℃	230 ℃	230 ℃	230 ℃

【0037】なお、表2中の各接着剤の詳細は以下の通りである。

接着剤I

これは、1 浴処理のみで、従来のナイロン用ディップ液

の組成に相当する。

【0038】

【表3】

(配合単位：重量部)

軟 水	592.61
レゾルシン	18.20
ホルマリン (37%)	26.90
水酸化ナトリウム (10%水溶液)	6.60
ビニルピリジンラテックス (＊1)	175.65
スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (＊2)	180.04
合 計	1000.00

*1: 日本合成ゴム(株)製ラテックス、JSR0650

*2: 日本合成ゴム(株)製ラテックス、JSR2108

【0039】接着剤II

これは、2浴処理で、従来のポリエステル用ディップ液の組成に相当する。

【0040】1浴

【表4】

(配合単位: 重量部)

ジグリセロールトリグリシジルエーテル	1.20
ナトリウムジ옥チルスルホサキシネート	0.02
苛性ソーダ(10%水溶液)	0.14
軟 水	98.64

【0041】2浴

【表5】

(配合単位: 重量部)

軟 水	518.59
レゾルシン	15.12
ホルムアルデヒド(37%水溶液)	16.72
苛性ソーダ(10%水溶液)	11.00
ビニルピリジーン-ブタジエン共重合体(41%濃度)	216.58
スチレン-ブタジエンラテックス(40%濃度)	221.99

【0042】接着剤III

1浴

*

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3
コード材質	A	B	C	D	E	F
(1) ロードノイズ	コントロール	-1.3dB	±0 dB	-1.3d	-0.9dB	-2.1dB
(2) タイヤ高速耐久性	202km×15分	194km×10分	202km×3分	226km×5分	218km×10分	226km×14分
(3) ゴム付き状態(%)	100	0	25	90	100	100
(3) コード残強力(指数)	100	60	80	100	100	100
(4) 180℃で熱老化後の接着試験(被覆率: %)	85	10	10	90	90	90
(5) 180℃雰囲気中での接着試験(被覆率: %)	60	0	0	100	100	100

【0045】(1) ロードノイズ測定

195/65R14の試供タイヤを内圧2.0kgf/cm²、リムサイズ6J-14にて2000ccの排気量セダンタイプの乗用車に4輪とも装着し、2名乗車してロードノイズ評価路のテストコースで、60km/hの速度で走行し、運転席の背もたれ部分の中央部に集音マイクを取り付け、100~500Hzの周波数の全音圧(デシベル)を測定した。これを比較例1のコントロー

*【表6】

エポクロスK 1010 E 陶日本炭素製	16.5 重量%(固形重量)
エラストロンBN 27 第一工業製炭素製	6 重量%(固形重量)
デナコールEX 614 B ナガセ化成工業炭素製	7.5 重量%(固形重量)
水	70 重量%

10

【0043】2浴

【表7】

(配合単位: 重量部)

水	524.01
レゾルシン	15.12
ホルマリン(37%)	16.72
苛性ソーダ(10%)	4.00

20 次に、このレゾルシン-ホルムアルデヒド熟成液55.6.85重量部に、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(JSR0655、JSR(株)製、固形分濃度41%)を233.15重量部と、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(JSR2108、JSR(株)製、固形分濃度40%)を207.00重量部添加した後、室温で16時間熟成し、2浴の接着剤を得た。

【0044】

【表8】

ルタイヤのロードノイズ値から何デシベル低下したかを示す。コントロールタイヤ対比デシベルの低下が大きいほど、ロードノイズが低下したことを示す。

【0046】(2) 高速耐久試験

195/65R14の試供タイヤを米国FMVSSN O.109のテスト方法に準じ、ステップロード方式にて行い、即ち30分毎にスピードを増して故障するまで行い、故障した時の速度(km/h)及びその速度での

経過時間（分）を測定した。また、故障はタイヤショルダー部のベルト端近傍のタイヤトレッドゴムとベルト補強層の界面でのセパレーションである。

【0047】（3）コード疲労性

最大空気圧 2.5 kg/cm^2 の内圧とした各供試タイヤを $25 \pm 2^\circ\text{C}$ の室内中に 24 時間放置後、内圧を最大空気圧に再調整し、JATMA YEAR BOOK (1999) の最大荷重の 2 倍、 1160 kg の荷重下で周速度 60 km/h で回転するドラムに押し当て 2 万 km 走行させ、走行後タイヤのトレッド部を剥ぎ取り、ベルト補強層コードのゴム付き状態とコード残強力を測定した。ゴム付き状態の評価は、剥離界面を観察し、剥離界面のコードのゴム付き状態を評価した。評価基準は剥離面のコード部分がどの程度ゴムで覆われているかを目視により判断し、コードが完全にゴムで被覆されている状態をゴム付き状態 100% とし、コードにゴムが全く被覆されていない状態をゴム付き状態 0% とした。残強力は、新品時と走行後のベルト補強層コードの強力を測定し、タイヤ新品時の強力を 100 とし、タイヤ走行後の強力を指数で表した。指数が大きいほどコード強力低下が少なく、耐疲労性が良好なことを示す。

【0048】（4） 180°C で熱老化後の接着試験

新品タイヤクラウンセンター部から幅 $25 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ 、長さ 100 mm 以上のサンプルをタイヤ周方向に切り出し、短冊状サンプルを得、ベルト補強層とトレッドゴム間に約 0.2 mm の切り込みを入れた後、JIS K 6301「剥離試験」に準拠して、常温下でインストロン引っ張り試験機で剥離した。なお、この短冊状サンプルは、引っ張り試験前に、 180°C オープン中に 2 時間放置し、高温下で充分熱老化させた。剥離後、コードを被覆しているゴムの被覆率を目視で求めた。被覆率 100% は完全にコードがゴムで覆われていることを示し、被覆率 0% はコードを被覆しているゴムがないことを示す。

【0049】（5） 180°C 雰囲気中での接着試験

ゴム中に接着処理を施したコードを埋め込んで 160°C で 20 分加硫したサンプルを 180°C の雰囲気下に 5 分放置し、そのままの温度での剥離試験を実施した。剥離試験はインストロン引っ張り試験機を用い、引っ張り治具の周囲は完全に 180°C に保温した。剥離後、コードを被覆しているゴムの被覆率を目視で求めた。被覆率 100% は完全にコードがゴムで被覆されている状態を示し、被覆率 0% はコード接着剤層にゴムが全く付いておらず、コード接着層が完全に露出している状態を示す。

【0050】比較例 1

ベルト補強層に 6、6-ナイロンを用いた。タイヤ構造、各コード材質ともに市販のタイヤと同一構造、同一材質のタイヤで、これをコントロールとして用いた。高速ドラム走行後にはトレッド-ベルト補強層間でのセパレーションであったが、ベルト補強層コードにはゴムが

十分ついており、ゴム破壊によるセパレーションであった。

【0051】比較例 2

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いた。その他は比較例 1 と同一である。高速ドラム走行後にはトレッド-ベルト補強層間でのセパレーションであったが、ベルト補強層コードにはゴムがほとんどついておらず、ディップ層もしくはポリエステル自体の材質劣化がセパレーションの原因と推定され、タイヤ高速性は比較例 1 より低下している。しかしながら、ロードノイズは比較例 1 より向上した。

【0052】比較例 3

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いたがコードモジュラスは 8% とした。その他は比較例 2 と同一である。高速ドラム走行後にはトレッド-ベルト補強層間でのセパレーションであったが、ベルト補強層コードにはゴムがほとんどついておらず、ディップ層もしくはポリエステル自体の材質劣化がセパレーションの原因と推定され、タイヤ高速性は比較例 2 より低下している。また、モジュラスが低いと、ロードノイズも比較例 1 とほぼ同等であった。

【0053】実施例 1

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いた。高速ドラム走行ライフも向上し、タイヤ故障はトレッド-ベルト補強層間でのセパレーションとは関係ないビード部でのコード-ゴム界面剥離であった。更にトレッド-ベルト補強層間を剥いで観察したところ、コード周辺にはゴムがほぼ 100% 被覆しており、接着層の劣化は全く認められなかった。また、ロードノイズは良好であった。

【0054】実施例 2

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いた。高速ドラム走行ライフも向上し、タイヤ故障はトレッド-ベルト補強層間でのセパレーションとは関係ないビード部でのコード-ゴム界面剥離であった。更にトレッド-ベルト補強層間を剥いで観察したところ、コード周辺にはゴムがほぼ 100% 被覆しており、接着層の劣化は全く認められなかった。また、ロードノイズは良好であった。

【0055】実施例 3

ベルト補強層にポリエチレンナフタレートコードを用いた。高速ドラム走行ライフは実施例 1、2 よりもさらに 1 ステップ向上し、タイヤ故障はトレッド-ベルト補強層間でのセパレーションとは関係ないビード部でのコード-ゴム界面剥離であった。更にトレッド-ベルト補強層間を剥いで観察したところ、コード周辺にはゴムがほぼ 100% 被覆しており、接着層の劣化は全く認められなかった。また、ロードノイズは実施例 1 及び 2 よりもさらに良化した。

【0056】

【発明の効果】本発明によると、高速耐久性および低騒音化を向上させたラジアルタイヤを提供できる。

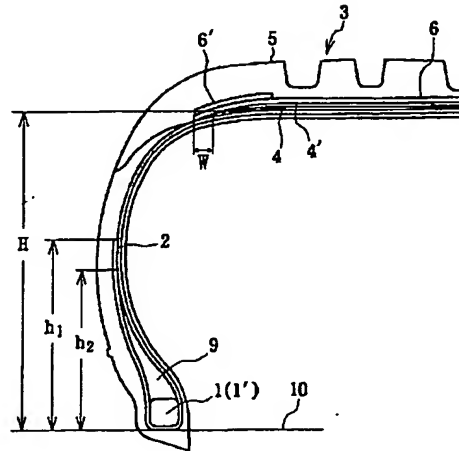
【図面の簡単な説明】

【図1】 試供タイヤの断面図である。

【符号の説明】

- 1、1' ビード
- 2 カーカス
- 4 ベルト
- 5 トレッド
- 6 ベルト補強層

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.